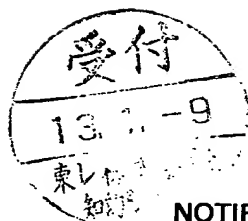


## PATENT COOPERATION TREATY



PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

IWAMI, Tomonori  
Intellectual Property Dept.  
Toray Industries, Inc.  
8-1, Mihama 1-chome  
Urayasu-shi, Chiba 279-8555  
JAPON

NOTIFICATION OF RECEIPT OF  
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

Date of mailing (day/month/year) 15 December 2000 (15.12.00)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference TP00075	International application No. PCT/JP00/08356

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

TORAY INDUSTRIES, INC. (for all designated States except US)

TANAKA, Shinji et al (for US)

International filing date : 28 November 2000 (28.11.00)

Priority date(s) claimed : 09 December 1999 (09.12.99)

13 January 2000 (13.01.00)

Date of receipt of the record copy  
by the International Bureau : 11 December 2000 (11.12.00)

List of designated Offices :

EP : AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE

National : US

**ATTENTION**

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- ☒ time limits for entry into the national phase
- ☒ confirmation of precautionary designations
- ☒ requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer:

Shinji IGARASHI

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Telephone No. (41-22) 338.83.38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

IWAMI, Tomonori  
Intellectual Property Dept.  
Toray Industries, Inc.  
8-1, Mihama 1-chome  
Urayasu-shi, Chiba 279-8555  
JAPON

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 13 February 2001 (13.02.01)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference TP00075	
International application No. PCT/JP00/08356	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
Applicant TORAY INDUSTRIES, INC. et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
09 Dece 1999 (09.12.99)	11/350793	JP	19 Janu 2001 (19.01.01)
13 Janu 2000 (13.01.00)	2000/5044	JP	19 Janu 2001 (19.01.01)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Genève 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Tessadei PAMPLIEGA *Ted*

Telephone No. (41-22) 338.83.38

003833853

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08356

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/00, G03F7/004, G03F7/11

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/00, G03F7/004, G03F7/11

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
① X	JP, 1-133044, A (Hitachi, Ltd.),	1
Y	25 May, 1989 (25.05.89) (Family: none)	2-9
② X	JP, 4-75060, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.),	1
Y	10 March, 1992 (10.03.92) (Family: none)	2-9
③ Y	JP, 11-221977, A (Toray Industries, Inc.),	2-5
	17 August, 1999 (17.08.99) (Family: none)	
④ Y	JP, 11-231510, A (Mitsui Chemicals, Ltd.),	2-5
	27 August, 1999 (27.08.99) (Family: none)	
⑤ PX	JP, 11-352670, A (Toyobo Co., Ltd.),	1-9
	24 December, 1999 (24.12.99) (Family: none)	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
08 February, 2001 (08.02.01)Date of mailing of the international search report  
20 February, 2001 (20.02.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PCT

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 TP00075	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/08356	国際出願日 (日.月.年) 28.11.00	優先日 (日.月.年) 09.12.99
出願人(氏名又は名称) 東レ株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。  
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。  
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、  
 第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。 ☒ なし  
☐ 出願人は図を示さなかった。  
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03F7/00、G03F7/004、G03F7/11

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03F7/00、G03F7/004、G03F7/11

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 1-133044, A (株式会社日立製作所)、25. 5 月. 1989 (25. 05. 89)、(ファミリーなし)	1 2-9
X Y	JP, 4-75060, A (旭化成工業株式会社)、10. 3月. 1992 (10. 03. 92)、(ファミリーなし)	1 2-9
Y	JP, 11-221977, A (東レ株式会社)、17. 8月. 1 999 (17. 08. 99)、(ファミリーなし)	2-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 02. 01

国際調査報告の発送日

20.02.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 佳与子



2M

9019

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y ✓	JP, 11-231510, A (三井化学株式会社)、27. 8 月. 1999 (27. 08. 99)、(ファミリーなし)	2-5
PX ✓	JP, 11-352670, A (東洋紡績株式会社)、24. 12 月. 1999 (24. 12. 99)、(ファミリーなし)	1-9

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

USE/ADVANTAGE - Structure is useful for producing a flexo printing plate. the surface of the relief can be coloured with a colour differing from that of the base portion, since the azo-metal complex salt type dye does not permeate to the elastomer compsn. layer but colours only the surface of the relief by the heating.

Dwg. 0/1

Derwent Class: A89; G06; P73; P84

International Patent Class (Additional): B32B-007/02; B32B-031/26;

G03F-007/00

1/7/5

DIALOG(R) File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007930814

WPI Acc No: 1989-195926/198927

Forming high definition pattern - by irradiating photosensitive layer according to specific pattern and irradiating photoresist layer through it, etc.

Patent Assignee: HITACHI CHEM CO LTD (HITB ); HITACHI LTD (HITA )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 1133044	A	19890525	JP 87289335	A	19871118	198927 B

Priority Applications (No Type Date): JP 87289335 A 19871118

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 1133044	A		5		

① Abstract (Basic): JP 1133044 A

Pattern formation comprises forming a photoresist layer on a base, forming a photosensitive layer colourable by exposure on the photoresist layer, irradiating the photosensitive layer according to a specific pattern to change the light transmittivity of the photosensitive layer corresp. to the pattern, irradiating the photoresist layer through the photosensitive layer by light of wavelength longer than that of 1st irradiation light, removing the photosensitive layer, and developing the photoresist layer.

Specifically the photosensitive layer includes aromatic azide cpd., and high molecular cpd. The aromatic azide cpd. is an azide cpd. having an azide gp. and amino gp. bonded on the same aromatic ring. 80-400 wt.% to high molecular cbd., of aromatic azide is included. irradiation of the photosensitive layer is carried out by far UV ray. The high mol. cpd. has high transmittivity to N2 gas generation by optical decomposition of diazonium salt on exposure e.g. poly(n-vinyl pyrrolidone), polystyrene, etc.

ADVANTAGE - Pattern has high contrast and high definition.

2/2

Derwent Class: A18; A89; E14; G06; P83; P84; U11

International Patent Class (Additional): G03C-001/00; G03C-005/08;

G03F-007/00; H01L-021/30

9100000

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 897795	A1	19990224	EP 98306692	A	19980820	199912 B
JP 11123885	A	19990511	JP 98206338	A	19980722	199929
CA 2245304	A	19990220	CA 2245304	A	19980819	199931
JP 11221977	A	19990817	JP 98317679	A	19981109	199943
JP 11227352	A	19990824	JP 9836191	A	19980218	199944

Priority Applications (No Type Date): JP 9836191 A 19980218; JP 97223780 A 19970820; JP 97305673 A 19971107

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 897795	A1	E	34	B41C-001/10	
Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI					
JP 11123885	A		24	B41N-001/14	
JP 11221977	A		26	B41N-001/14	
JP 11227352	A		20	B41N-001/14	
CA 2245304	A			B41N-001/14	

Abstract (Basic): EP 897795 A

A printing element having a heat-sensitive layer on a substrate, the layer containing (A) a light-to-heat converting material; and (B) a compound containing linked nitrogen atoms (N-N bond).

Also claimed are: (1) a directly imageable, water-free planographic printing plate precursor; and

(2) a method for preparing a printing plate.

USE - For direct-imaging, waterless planographic printing plate.

ADVANTAGE - Use of nitrocellulose is avoided, gives sharper printing and ink usage is reduced.

Dwg. 0/0

Derwent Class: A14; A97; G05; P74; P75; P84

International Patent Class (Main): B41C-001/10; B41N-001/14

International Patent Class (Additional): G03F-007/00; G03F-007/004

1/7/4

DIALOG(R) File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009008873

WPI Acc No: 1992-136196/199217

Photosensitive structure elastomer compsn. prepn. - by heating structure from covering sheet side, structure contg. support film contg. adhesive layer and photosensitive elastomer compsn.

Patent Assignee: ASahi CHEM IND CO LTD (ASAH )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 4075060	A	19920310	JP 90187266	A	19900717	199217 B

Priority Applications (No Type Date): JP 90187266 A 19900717

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 4075060	A		5		

② Abstract (Basic): JP 4075060 A

Prepn. of elastomer compsn. comprises heating the structure from a covering sheet side at 150-170 deg. C. The structure comprises a support film having an adhesive layer, a photosensitive elastomer compsn. layer, a solvent-soluble or solvent-swelling polymer layer contg. an azo-metal complex salt type dye, and a covering sheet which are formed in order.

Pref. the dye, is e.g., 'Violet-RH' (RTM), 'Blank-MH' (RTM) or 'Blue-K-FI' (RTM) and has a mol. wt. of 600-2000. The solvent-soluble or swelling polymer is, e.g., soluble polyamide or cellulose acetate butylate. The photosensitive elastomer compsn. is known compsn. for a flexo printing plate.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



?B352

26feb01 18:38:43 User372321 Session D2729.1  
 \$0.00 \$0.00 0.174 DialUnits FileHomeBase  
 \$0.00 Estimated cost FileHomeBase  
 KMKNET2 0.011 Hrs.  
 \$0.00 Estimated cost this search  
 \$0.00 Estimated total session cost 0.174 DialUnits

File 352:Derwent WPI 1963-2000/UD,UM &amp;UP=200111

(c) 2001 Derwent Info Ltd

\*File 352: Price changes as of 1/1/01. Please see HELP RATES 352.

72 Updates in 2001. Please see HELP NEWS 352 for details.

Set	Items	Description
?S	PN=(JP 1133044+JP 4075060+JP 11221977+JP 11231510+JP 11352670)	
	1	PN=JP 1133044
	1	PN=JP 4075060
	1	PN=JP 11221977
	1	PN=JP 11231510
	1	PN=JP 11352670
S1	5	PN=(JP 1133044+JP 4075060+JP 11221977+JP 11231510+JP 11352670)

?T S1/7/ALL

1/7/1

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012949004

WPI Acc No: 2000-120854/200011

Original flexoprinting plate for photosensitive printing of, i.e.  
 envelopes - has a support on which an optically polymerizable layer, a  
 mask forming layer and an optional cover film are provided

Patent Assignee: TOYOCO KK (TOYM )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11352670	A	19991224	JP 98156217	A	19980604	200011 B

Priority Applications (No Type Date): JP 98156217 A 19980604

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 11352670	A		7	G03F-007/00	

(5) Abstract (Basic): JP 11352670 A

NOVELTY - A flexographic printing plate has an optically polymerizable layer (A), a mask forming layer (B) and an optional cover film (C). The layer (A) has a photosensitive elastomeric binder and a photoactive ethylenically unsaturated compound. The layer (B) has an infrared (IR) light and heat sensitive layer (B-a) and a thermosensitive layer (B-b) which becomes substantially opaque on light exposure. DETAILED DESCRIPTION - A flexographic printing plate has an optically polymerizable layer (A), a mask forming layer (B) and an optional cover film (C). The layer (A) has a photosensitive elastomeric binder and a photoactive ethylenically unsaturated compound. The layer (B) has an infrared (IR) light and heat sensitive layer (B-a) (having a compound which transforms under IR rays and heat) and a thermosensitive layer (B-b) which becomes substantially opaque on light exposure. An INDEPENDENT CLAIM is also included for the formation of the original flexographic printing plate. The flexographic printing plate is subjected to image exposure by infrared laser light after peeling the cover film. Subsequently the mask layer is removed and the areas of the optically polymerizable layer not exposed to IR light are removed using a developer.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

USE - For photosensitive printing of envelopes, paper bags, seals, labels, plastic films and carton boxes.

ADVANTAGE - The image data could be formed directly by exposure to infrared laser without the usage of a contact film. The flexographic printing plate can be obtained in a shorter time and labor and costs can be conserved.

Dwg. 0/0

Derwent Class: A89; G07; P84

International Patent Class (Main): G03F-007/00

International Patent Class (Additional): G03F-007/095

1/7/2

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012726992 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1999-533105/199945

Photothermal conversion material - contains a naphthalocyanine compound of formula (10)

Patent Assignee: MITSUI CHEM INC (MITA ); YAMAMOTO KASEI KK (YGOS )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11231510	A	19990827	JP 9832907	A	19980216	199945 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9832907 A 19980216

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 11231510	A		9	G03F-007/00	

④ Abstract (Basic): JP 11231510 A

A photothermal conversion material contains a naphthalocyanine compound of formula (1). Al-A24 = hydrogen atoms, or halogen atoms; M = two hydrogen atoms, a divalent or trivalent metal derivative, or a tetravalent metal derivative.

USE - The photothermal conversion material generates heat by absorbing laser light and finds its application in a planographic printing original plate for direct process.

ADVANTAGE - The photothermal conversion material has high sensitivity with respect to laser having a luminous region at the near infrared region (750-1000 nm), partic., semiconductor laser. The photothermal conversion material allows the use for a high-density, high-image quality laser thermal recording material capable of high-speed recording, and has high photothermal conversion efficiency. The planographic printing original plate is easily produced, yielding a high-image quality printed matter.

Dwg. 0/0

Derwent Class: E23; G05; G07; P75; P84

International Patent Class (Main): G03F-007/00

International Patent Class (Additional): B41M-005/26; B41N-001/14; G03F-007/004

1/7/3

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012328402

WPI Acc No: 1999-134509/199912

Printing element for directly-imageable, waterless planographic printing plate(s) - comprises a heat-sensitive layer containing a light-to-heat converting material and a compound containing linked nitrogen@ atoms

Patent Assignee: TORAY IND INC (TORA )

Inventor: FUJIMARU K; GOTO K; ICHIKAWA M; IKEDA N; KAWAMURA K

Number of Countries: 027 Number of Patents: 005

Patent Family:

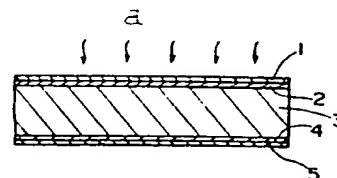
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# (54) PRODUCTION OF CONSTITUTING BODY FOR PHOTSENSITIVE ELASTOMER COMPOSITION

(11) 4-75060 (A) (43) 10.3.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-187266 (22) 17.7.1990  
 (71) ASAHI CHEM IND CO LTD (72) SHOHEI NAKAMURA(1)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. G03F7/004, B32B7/02, B32B31/26, G03F7/00

**PURPOSE:** To obtain a flexographic printing plate having the good contrast of plate surface when a relief surface area is colored to the color different from a non-image part by heating the constituting body with a heat source of a specific temp. from a cover sheet side.

**CONSTITUTION:** The constituting body formed by successively laminating a base film 5 having an adhesive layer 4, a photosensitive elastomer compsn. layer 3, a solvent-soluble or swellable polymer layer 2 contg. a dye of an azo metal complex salt system, and a cover sheet 1 is heated with the heat source of 150 to 170°C from the cover sheet 1 side at the time of producing this constituting body. The heating is executed until the relief surface part is sufficiently colored according to the kind of the dye and the kind and thickness of the solvent-soluble or swellable polymer. Only the relief surface part is colored in this way. The process for producing printing plates by using the photosensitive elastomer compsn. constituting body having the sufficient plate contrast is obtd.



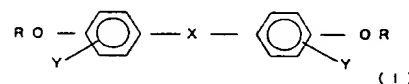
a: heat source

# (54) PHOTSENSITIVE AND THEROMOSENSITIVE RECORDING MATERIAL

(11) 4-75061 (A) (43) 10.3.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-188244 (22) 17.7.1990  
 (71) FUJI PHOTO FILM CO LTD (72) KEN IWAKURA(2)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. G03F7/004

**PURPOSE:** To contrive the improvement in photopolymerization sensitivity by providing a layer incorporating a microcapsule including an electron donor type noncolor dye, an electron acceptable compound having a polymerizable ethylene group, a photopolymerization initiator and a specified bisphenol derivative on a supporting body.

**CONSTITUTION:** On the supporting body, the layer incorporating the microcapsule including the electron donor type noncolor dye, the electron acceptor compound having a polymerizable ethylene group, the photopolymerization initiator and a phenol derivative represented with formula 1, is provided. In formula 1, X represents alkylene group or cycloalkylene group, Y represents hydrogen atom, alkyl group, alkoxy group or halogen atom and R represents a mono valent group having a polymerizable group. Thus the recording material improved in the photopolymerization sensitivity is obtained.

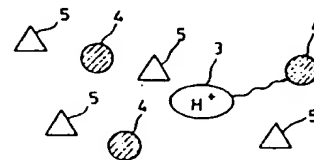


# (54) CHEMICAL MAGNIFYING TYPE RESIST

(11) 4-75062 (A) (43) 10.3.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-189209 (22) 17.7.1990  
 (71) SONY CORP (72) MASAO SAITO  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. G03F7/039, H01L21/027

**PURPOSE:** To obtain a chemical magnifying type resist without varying a pattern line width, etc., with a required time between exposure and a heat treatment by constituting a base polymer with polymer incorporating a tertiary amine as one component.

**CONSTITUTION:** The base polymer is consisting of a polymer incorporating a tertiary amine as one component. When the constitution is formed in such a manner, in the case where an acid (H<sup>+</sup>)<sub>3</sub> generated with a photoreaction is diffused, the acid is trapped with a domain 4 consisting of vinyl pyridine formed with the micro phase separation locating in the vicinity and the extension of the diffusion length is prevented and the variation of the pattern line width attended with the time from exposure to heat treatment for the resist is reduced. Hence it is prevented that the diffusion length of the acid generated with photoreaction attended with exposure depends on the required time length from exposure to heat treatment after exposure and the dimensional accuracy of the resist pattern is improved.



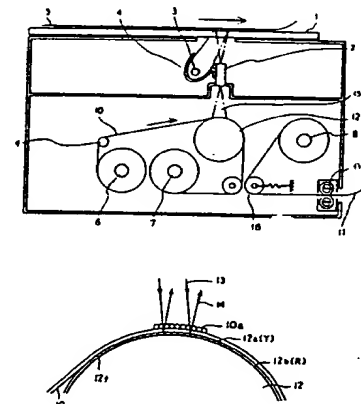
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**(54) RECORDER**

(11) 1-133042 (A) (43) 25.5.1989 (19) JP  
 (21) Appl. No. 62-290811 (22) 18.11.1987  
 (71) SEIKO INSTR & ELECTRON LTD (72) TOMOFUMI TORII  
 (51) Int. Cl<sup>4</sup>. G03B27/73, G03D13/00

**PURPOSE:** To reduce the cost and size of the recorder by disposing an exposing base coated with paints of plural kinds of colors via an image sheet on the imaging position of an original image and utilizing the reflected light from the surface of the exposing base.

**CONSTITUTION:** The columnar exposing base 12 coated with the paints of plural colors is disposed via the image sheet 10 to the imaging position 15 of the original image. A rotating mechanism to be driven by means of a piece of actuator is provided on the exposing base 12. This mechanism is capable of positioning the points of the desired colors to the imaging position 15. The light once passed through microcapsules 10a is, therefore, reflected by the surface of the exposing base 12 if the exposing base 12 is disposed via the imaging sheet 10 to the imaging position 15. Since the paints of the colors of plural kinds are applied on the surface of the exposing base 12, the microcapsules 10a are reexposed by the reflected light of the color positioned to the imaging position at that time. The color tone is shifted toward yellow if said light is yellow. The cost and size of the recorder are thereby reduced.



1: original platen, 2: photographing lens, 3: light source, 4: condensing mirror, 5: original, 11: developing sheet, 13: incident light, 14: reflected light, 16: developing device

**(54) PATTERN FORMING METHOD**

(11) 1-133043 (A) (43) 25.5.1989 (19) JP  
 (21) Appl. No. 62-289333 (22) 18.11.1987  
 (71) HITACHI LTD(1) (72) MASAICHI UCHINO(4)  
 (51) Int. Cl<sup>4</sup>. G03C1/00, G03C5/16, G03F7/00, H01L21/30

**PURPOSE:** To obtain sufficient contrast with high resolution by executing fixing by gaseous ammonia after subjecting a photosensitive layer to pattern exposing by short wavelength light.

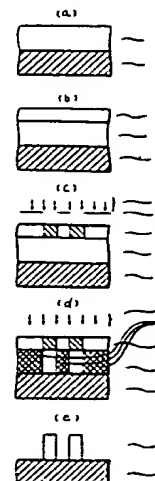
**CONSTITUTION:** The photosensitive layer which is faded by exposing is formed on a photoresist layer and prescribed patterns are projected on the photosensitive layer to change the light transmissivity of the photosensitive layer in accordance with the patterns. The photosensitive layer is fixed by heating or ammonia vapor and the photoresist layer is irradiated by the light of the wavelength longer than the wavelength of the irradiation light through the photosensitive layer to remove the photosensitive layer and to develop the photoresist layer. High resolution and sufficient contrast are obtained.

**(54) PATTERN FORMING METHOD**

(11) 1-133044 (A) (43) 25.5.1989 (19) JP  
 (21) Appl. No. 62-289335 (22) 18.11.1987  
 (71) HITACHI LTD(1) (72) MASAICHI UCHINO(4)  
 (51) Int. Cl<sup>4</sup>. G03C1/00, G03C5/08, G03F7/00, H01L21/30

**PURPOSE:** To obtain high resolution and high contrast by executing pattern transfer with short wavelength light and executing exposing of a resist with light of a long wavelength which is not so strongly absorbed by the resist.

**CONSTITUTION:** A photoresist layer 1 is formed on a substrate 2 and a photosensitive layer 3 which is colored by exposing is formed on the photoresist layer 1. Prescribed patterns are projected on the photosensitive layer 3 to change the light transmissivity of the photosensitive layer 3 in accordance with the patterns. The photoresist layer 6 is irradiated with the light 7 of the longer wavelength than the wavelength of the irradiation light through the photosensitive layer 3 to remove the photosensitive layer 3 and the develop the photoresist layer 6. High resolution and high contrast are obtained.



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年6月14日 (14.06.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/42857 A1

- (51) 国際特許分類: G03F 7/00, 7/004, 7/11 (TANAKA, Shinji) [JP/JP]; 〒444-0932 愛知県岡崎市筒針町字元流145 東レテラスハウス松-3 Aichi (JP).  
(21) 国際出願番号: PCT/JP00/08356 上原克裕 (UEHARA, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒154-0024 東京都世田谷区三軒茶屋2-28-18-311 Tokyo (JP).  
(22) 国際出願日: 2000年11月28日 (28.11.2000)  
(25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 岩見知典 (IWAMI, Tomonori); 〒279-8555 千葉県浦安市美浜1丁目8番1号 東レ株式会社 知的財産部内 Chiba (JP).  
(26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): US.  
(30) 優先権データ: 特願平11/350793 1999年12月9日 (09.12.1999) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  
特願平2000-5044 2000年1月13日 (13.01.2000) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo (JP). 添付公開書類:  
一、国際調査報告書  
(72) 発明者: および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中眞二 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN PRINT PLATE MATERIAL AND PRODUCTION METHOD FOR PHOTSENSITIVE RESIN PRINT PLATE

(54) 発明の名称: 感光性樹脂印刷版材および感光性樹脂印刷版の製造方法

(57) Abstract: A photosensitive resin print plate material comprising at least a support, a photosensitive resin layer and a photochromic layer, wherein the photochromic layer can transmit an ultraviolet beam before coloring, and is colored by being exposed to a light beam having a wavelength of 450 to 1500 nm to be changed to a virtually non-ultraviolet-transmitting one, whereby a fine relief having a good transparency can be reproduced with no use of an original picture film.

(57) 要約:

支持体、感光性樹脂層、光発色層を少なくとも有し、光発色層が、発色前は紫外線を透過可能であり、450～1500nmの波長の光を照射することにより発色し紫外線が実質上不透過となる層である感光性樹脂印刷版材は、透明性が良好で、原面フィルムを使用せずに微細なレリーフまで再現可能である。

WO 01/42857 A1

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 明 細 書

## 感光性樹脂印刷版材および感光性樹脂印刷版の製造方法

## 技術分野

本発明は凸状の感光性樹脂印刷版を形成することが可能な感光性樹脂印刷版材およびそれから得られる感光性樹脂印刷版の製造方法に関するものであり、得られた感光性樹脂印刷版は凸版、フレキソ印刷版として使用できる。

## 背景技術

感光性樹脂組成物を印刷用版材として使用することは一般的に行われており、凸版、平版、凹版、フレキソ版印刷の各分野において主流となっている。

このような印刷版材は、ネガティブ、ポジティブの原画フィルムを感光性樹脂層に密着させ、活性光線を原画フィルムを通して照射することにより、感光性樹脂層中に溶剤に溶解する部分と溶解しない部分を形成することでレリーフ像を形成し、印刷版材として使用するものである。

このような印刷版材は、ネガティブ、ポジティブの原画フィルムを必要とし、また、現像工程を必要とすることから、1つの印刷用版材を作成するために、多くの工程と労力を必要とするものであった。

現在、コンピューターが進歩し、コンピューター上で処理された情報を印刷版材上に直接出力し、原画フィルムの作成工程を必要とせずに凸版やフレキソ版の印刷版材を得る方法が提案されている。

具体的には、(1)感光性樹脂層上や感光性樹脂層上に設けた薄膜層上に、トナーや液体インキにより画像形成することで、原画フィルムを必要としない方法（特公昭58-20029号公報、特開平3-110164号公報、特開平10-10709号公報、特開平10-10710号公報など）や、(2)レーザー光を多孔質材料や感光層に照射し、照射された部分を溶融や昇華させることで直接印刷版を得る方法（特開昭52-56601号公報、特開昭53-127005号公報、特公昭56-40033号公報、特開昭61-106249号公報、特表平7-

505840号公報、特表平7-506780号公報、特開平8-99478号公報、特開平8-90947号公報、特開平9-142050号公報、特開平9-254351号公報など）や、(3)感光性樹脂層表面に感赤外線層を設け、感赤外線層上にレーザーでパターン形成することで原画フィルムを必要としない方法（特開昭58-52646号公報、特許第2773847号公報、特許第2773981号公報、特表平10-509254号公報、特開平8-305007号公報、特開平8-305030号公報、特開平9-171247号公報、特開平9-166875号公報、特開平10-39512号公報、特開平10-39512号公報、特開平10-73917号公報など）が提案されている。

(1)の方法では、トナーや液体インキにより画像形成するために、細かな画像形成することができない問題がある。(2)の方法では、多孔質材料や感光層にエネルギーの高いレーザー光を照射することから、多孔質材料や感光層のレリーフエッジが熔融するなどシャープな画像を得ることが難しい問題がある。(3)の方法では、感赤外線層が不透明であるために、感光性樹脂印刷版材の検査が難しい問題や、透明性があっても十分な紫外線遮断効力を発現できない問題があった。

本発明は、上記問題を鑑みて、感光性樹脂印刷版材が目視で検査できる程の透明性を有し、感光性樹脂印刷版材上に450～1500nmの波長の光で画像形成が可能で、画像形成することにより紫外線透過部位と不透過部位の差を付けることが可能で、原画フィルムを使用することなく微細なレリーフまで再現できる感光性樹脂印刷版材を提案することにある。

#### 発明の開示

上記課題を解決するため本発明は、主として次の構成を有する。

すなわち、本発明の感光性樹脂印刷版材は、支持体、感光性樹脂層、光発色層を少なくとも有し、光発色層が、発色前は紫外線を透過可能であり、450～1500nmの波長の光を照射することにより発色し紫外線が実質上不透過となる層であることを特徴とするものである。

また、本発明の感光性樹脂印刷版の製造方法は、主として次の構成を有する。  
すなわち、光発色層に画像を形成する工程、光発色層を通して感光性樹脂層を露

光する工程、感光性樹脂層を現像する工程を少なくとも有することを特徴とするものである。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明における感光性樹脂印刷版材は、支持体、感光性樹脂層、光発色層を有する。

以下、各層について詳細に説明する。

本発明における支持体とは、スチール、ステンレス、アルミニウムなどの金属やポリエステルなどのプラスチックシート、スチレン-ブタジエンゴムなどの合成ゴムシートのことである。これらの厚みは、使用目的に応じて決められるが、通常は、 $50 \sim 1000 \mu\text{m}$ の範囲のものが使用される。

支持体上には、感光性樹脂層との接着性を上げるために接着剤層を設けることが好ましい。接着剤層は、支持体の種類により使用されるものが変わるが、一般的にポリエステル系接着剤、エポキシ系接着剤などが使用される。接着層厚みは、 $0.5 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲で使用されることが好ましい。

本発明における感光性樹脂層とは、光を照射することにより樹脂が光硬化する層であり、好ましくは $300 \sim 450 \text{ nm}$ の波長の光により光硬化する層である。この感光性樹脂層は、感光性樹脂組成物を好ましくは厚さ $0.1 \sim 1.0 \text{ mm}$ のシート状に形成したものである。

この感光性樹脂組成物は、好ましくはエチレン性不飽和モノマと光重合開始剤を少なくとも含有するものである。

エチレン性不飽和モノマとは、ラジカル重合により架橋可能な物質である。ラジカル重合により架橋可能な物質であれば、特に限定されるものではないが、一般に次のようなものを挙げることができる。2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、 $\beta$ -ヒドロキシ- $\beta'$ -（メタ）アクリロイルオキシエチルフタレートなどの水酸基を有する（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）ア

クリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等のシクロアルキル（メタ）アクリレート、クロロエチル（メタ）アクリレート、クロロプロピル（メタ）アクリレート等のハロゲン化アルキル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート等のアルコキシアリル（メタ）アクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチル（メタ）アクリレートなどのフェノキシアリル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシジプロピレングリコール（メタ）アクリレートなどのアルコキシアリレングリコール（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、N, N'-メチレンビス（メタ）アクリルアミドのような（メタ）アクリルアミド類、2, 2-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2, 2-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、などのエチレン性不飽和結合を1個だけ有する化合物、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレートのようなポリエチレングリコールのジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレートのようなポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルに不飽和カルボン酸や不飽和アルコールなどのエチレン性不飽和結合と活性水素を持つ化合物を付加反応させて得られる多価（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートなどの不飽和エポキシ化合物とカルボン酸やアミンのような活性水素を有する化合物を付加反応させて得られる多価（メタ）アクリレート、メチレンビス（メタ）アクリルアミドなどの多価（メタ）ア

クリルアミド、ジビニルベンゼンなどの多価ビニル化合物、などの2つ以上のエチレン性不飽和結合を有する化合物などが挙げられる。

光重合開始剤とは、光によって重合性の炭素－炭素不飽和基を重合させることができるものであれば特に限定されない。なかでも、光吸収によって、自己分解や水素引き抜きによってラジカルを生成する機能を有するものが好ましく用いられる。例えば、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン類、アントラキノン類、ベンジル類、アセトフェノン類、ジアセチル類などある。

本発明における感光性樹脂組成物は固体状態にして形態を保持するために、担体樹脂を加えることが好ましい。このような担体樹脂としては、使用するインキによって、使い分けられるのが一般的である。水性インキを使用する印刷版材を得る場合には、担体樹脂として、ブタジエンゴム、ニトリルゴム、ウレタンゴム、イソプレンゴム、スチレンブタジエンゴム、スチレンイソプレンゴムなどの汎用ゴムやエラストマーが使用される。油性インキを使用する場合は、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、ポリアミド樹脂、ポリビニルアルコール、または、それらの変性体、例えば、マレイン酸変性体、コハク酸変性体、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ変性体などの親水性樹脂が使用される。

その他の成分として、相溶性、柔軟性を高めるための相溶化剤としてエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどの多価アルコール類や液状ポリブタジエンや液状ポリイソプレンなどの液状ゴムを添加することも可能であり、熱安定性を上げる為に、従来公知の重合禁止剤を添加することができる。好ましい重合禁止剤としては、フェノール類、ハイドロキノン類、カテコール類などが挙げられる。また、染料、顔料、界面活性剤、紫外線吸収剤、香料、酸化防止剤などを添加することもできる。

担体樹脂を含有する感光性樹脂組成物から感光性樹脂層を得る方法としては、担体樹脂をその樹脂を溶解できる溶剤に溶解した後に、エチレン性不飽和モノマ、光重合開始剤を添加して充分攪拌し、感光性樹脂組成物溶液を得て、この溶液から溶剤を除去した後に、接着剤を塗布した支持体上に溶融押し出しすることにより得ることができる。

本発明における光発色層とは、発色前は紫外線を透過可能で、450～1500 nmの波長の光を照射することにより発色し紫外線が実質上不透過となる層である。

紫外線が透過可能であるかどうかは、光学濃度によって表すことができる。光学濃度 (Optical Density) とは、一般にDで表され、以下の式で定義される。

$$D = \log_{10} O = \log_{10} (1/T) = \log_{10} (I_0/I)$$

ここで  $O = I_0/I$  は黒化度、Tは透過率、 $I_0$ は透過率測定の際の入射光強度、Iは透過光強度である。

光学濃度の測定には、透過光強度の測定を行って算出する方法と入射光強度の測定を行って算出する方法が知られているが、本発明における光学濃度は透過光強度から算出した値をいう。

このような光学濃度は、例えばオルソマチックフィルターを用いて、マクベス透過濃度計「TR-927」(コルモルゲンインスツルメンツ (Kollmorgen Instruments Corporation) 社製) を用いることで測定できる。

本特許においては、紫外線が透過可能であるとは、光学濃度が0.5以下のことであり、紫外線が実質上不透過であるとは、光学濃度が1.5以上であることを表している。

光発色層は、(1) 一つの層中に光熱変換物質、熱発色剤および顕色剤を少なくとも含有する層、(2) 光熱変換物質を含有する層と熱発色剤と顕色剤を含有する層を少なくとも有する層、の場合がある。

ここでいう光熱変換物質とは、450～1500 nmの波長の光を吸収し熱を発生する化合物のことである。具体的には、カーボンブラック、チタンブラック、アニリンブラック、シアニンブラックなどの黒色顔料、フタロシアニン、ナフタロシアニン系の緑色顔料、カーボングラファイト、ジアミン系金属錯体、ジチオール系金属錯体、フェノールチオール系金属錯体、メルカプトフェノール系金属錯体、結晶水含有無機化合物、硫酸銅、硫化クロム、珪酸塩化合物や酸化チタン、酸化バナジウム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化タングステンなどの金属酸化物、これら金属の水酸化物、硫酸塩などを挙げるができる。



その中でも、光熱変換物質として、300 nm～450 nmの波長の光透過性および透明性の点から、赤外線または近赤外線を吸収する色素、特に染料が好ましく使用される。特に好ましい色素としては、シアニン系、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、ジチオール金属錯体系、ピアズレニウム系、スクアリリウム系、クロコニウム系、アゾ系分散色素、ビスアズ系、ビスアゾスチルベン系、ナフトキノ系、アントラキノ系、ペリレン系、ポリメチン系、インドアニリン金属錯体染料、分子間型CT系、ベンゾチオピラン系、スピロピラン系、ニグロシン系、チオインジゴ系、ニトロソ系、キノリン系、フルギド系の色素、特に染料などが挙げられる。

これら中では、光の吸収率の点から、シアニン系、ポリメチン系、ナフタロシアニン系の染料が特に好ましい。

これら光熱変換物質の含有量は、光発色層組成物の固形分中1～40重量%が好ましく、2～25重量%がより好ましい。1重量%以上とすることでレーザー光の吸収を効率的に行うことができ、40重量%以下にすることで光発色層組成物の物性に悪影響を及ぼすこともなくなる。

熱発色剤とは、加熱されることにより発色する化合物のことである。このような機能を有すれば、従来公知のものを使用することができるが具体的には、トリフェニルメタンフタリド系、トリアリルメタン系、フェノチアジン系、チオフェルオラン系、キサンテン系、インドフタリル系、スピロピラン系、アザフタリド系、クロメノピラゾール系、メチン系、ローダミンアニリノラクタム系、ローダミンラクタム系、キナゾリン系、ジアゾキサンテン系、ビスラクトン系等のロイコ化合物が好ましく用いられる。

これら熱発色剤の含有量は、光発色層が発色したときの光学濃度により決まるため特に限定されるものではないが、光発色層組成物の固形分中0.1～30重量%が好ましく、0.5～20重量%がより好ましい。0.1重量%以上あれば必要な光学濃度が得られるので好ましく、30重量%以下であれば光発色層被膜強度を弱めることがないので好ましい。

顕色剤は、熱発色剤の発色を助ける働きを有する物質であれば特に限定されるものではないが、顕色剤としては、フェノール性化合物、チオフェノール性化合

物、チオ尿素誘導体、有機酸およびその金属塩、二塩基酸、有機リン酸化合物などが挙げられる。

これら顔色剤の含有量としては、光発色層組成物の固形分中0.1～50重量%が好ましい。0.1重量%以上あれば、発色剤の発色を助ける効果を発現されることが可能であり、50重量%以下であれば、発色層被膜強度を弱めることがないので好ましい。

光発色層組成物には、通常、担体樹脂を含有させる。使用する樹脂としては特に限定するものではないが、次の様なものが挙げられる。ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、セルロール樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルピロリドン、ナイロン樹脂、ウレタン樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレンブタジエンゴム、ニトリルゴムなどが挙げられるがこれらに限定するものではない。

担体樹脂は、光発色層組成物の固形分中に20～99重量%が好ましく、30～60重量%がより好ましい。20重量%以上にするることによって、光発色層の形態保持ができ、99重量%以下にすることにより、光学濃度に悪影響を及ぼすことのない層となる。

その他の成分として、必要に応じて、可塑剤を添加することが可能である。可塑剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどのグリコール類、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール、液状ポリブタジエン、液状イソプレンゴムなどの液状ゴムなどが挙げられる。

光発色層の厚みとしては、発色後の光学濃度で十分な濃度を有することができれば、特に限定するものではないが、0.1 $\mu$ m～30 $\mu$ mが好ましい範囲である。0.1 $\mu$ m以上あれば、紫外線の透過を防止する機能を発現することが可能となり、30 $\mu$ m以下であれば担体樹脂による紫外線吸収を低く押さえることができるので好ましい。

本発明においては、必要に応じて、最上層の上に保護フィルムを設けることができる。保護フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのフィルムを使用することが

できる。これらフィルムは、厚み  $5\ \mu\text{m}$  ~  $150\ \mu\text{m}$  が好ましく使用できる。 $5\ \mu\text{m}$  以上あれば、保護フィルムとして役目を持たせることが可能となり、 $150\ \mu\text{m}$  以下であれば保護フィルムを剥離する際にフィルムの剛性が低く容易に剥離可能であるので好ましい。

また、必要に応じて、保護フィルムと光発色層の間に剥離層を設けることができる。剥離層は、保護フィルムだけを剥離することを可能にする層である。特に保護フィルムの剥離性を向上できる物質であれば、特に限定するものではないが、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、セルロール樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルピロリドン、ナイロン樹脂、ウレタン樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレンブタジエンゴム、ニトリルゴム、ポリエステル樹脂を挙げることができるが、これらに限定するものではない。

また、必要に応じて、感光性樹脂層と光発色層との間に、物質移動防止層を設けることができる。これは、光発色層に含まれる光熱変換物質、熱発色剤、顕色剤と感光性樹脂層に存在する物質が移動するのを防止するために設けるものである。特に感光性樹脂層への移動を防止できるものであれば特に限定するものではないが、次のような物質を挙げることができる。

物質移動防止層としては、水溶性樹脂、疎水性樹脂、紫外線硬化性樹脂から選ばれるバインダー樹脂を使用することができる。感光性樹脂層に使用する担体樹脂が部分ケン化ポリ酢酸ビニルや水溶性ナイロン樹脂などの水溶性樹脂の場合は、疎水性樹脂や紫外線硬化性樹脂が物質移動防止の効果から好ましく、感光性樹脂層に使用する担体樹脂がブタジエンゴムやスチレンイソブレンゴムなどの疎水性樹脂の場合は、水溶性樹脂や紫外線硬化性樹脂を使用することが物質移動防止効果の点から好ましい。

水溶性樹脂としては、具体的に、ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリ酢酸ビニル（ケン化度 90% 以上）、セルロール樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルピロリドン、ナイロン樹脂や、これら樹脂の変性体などを挙げることができる。疎水性樹脂としては、部分ケン化ポリ酢酸ビニル（ケン化度 90% 未満）、ナイロン樹脂、ポリ酢酸ビニル、ウレタン樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリブ

タジエン、ポリイソプレン、スチレンブタジエンゴム、ニトリルゴム、ポリエステル樹脂や、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレンなどが挙げられる。

また、紫外線硬化性樹脂としては、エチレン性不飽和化合物やエチレン性基を有するオリゴマ、光重合開始剤からなる組成物を紫外線照射により重合反応を起こさせ樹脂となる物質のことをいう。必要に応じて紫外線硬化樹脂中に上記水溶性樹脂や疎水性樹脂を加えることも可能である。例えば、エチレン性不飽和化合物としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレートなどの化合物が挙げられる。エチレン性基を有するオリゴマとしては、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、アクリル変性液状ブタジエンゴムなどを挙げることができる。光重合開始剤としては、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン類、アントラキノン類などの化合物を挙げることができる。

物質移動防止層の厚みは、物質遮断効果があれば特に限定するものではないが、0.5～20  $\mu\text{m}$ が好ましく使用できる。0.5  $\mu\text{m}$ 以上あれば、物質移動防止効果を発現することができ、20  $\mu\text{m}$ 以下であれば、光発色層を通して感光性樹脂層に紫外線を照射したときに、発色層のレリーフ像と感光性樹脂層のレリーフ像とが実用上同等のものを得ることができる。

感光性樹脂印刷版材の作製方法としては、支持体上の形成された感光性樹脂層上に光発色層組成物を溶剤に溶解した液をバーコーター、スリットダイコーター、グラビアコーター、コンマコーター、リバースコーターなどを用いて塗工、乾燥することにより感光性樹脂印刷版材を得ることができる。また、保護フィルムを使用する場合は、保護フィルム上に光発色層組成物を上記コーターを用いて必要な厚みに塗工、乾燥した後に、支持体上の形成された感光性樹脂層とローラーを用いて密着させ、感光性樹脂印刷版材を得ることもできる。

物質移動防止層を設ける場合は、感光性樹脂層上に物質移動防止層として使用するバインダー樹脂を溶解できる溶剤に溶かした後、バーコーター、スリットダイコーター、グラビアコーター、コンマコーター、リバースコーターなどにより

塗設した後に上記方法で光発色層を設ける方法や、保護フィルムのある場合は、保護フィルム上に光発色層組成物を上記方法で設けた後に、物質移動防止層として使用するバインダー樹脂を溶解できる溶剤に溶かし組成物を上記方法で光発色層上に塗工し、必要であれば紫外線を照射して物質移動防止層を設け、これを、支持体上に形成された感光性樹脂層とローラーで密着させ、感光性樹脂印刷版材とすることができる。

以上のようにして得られた感光性樹脂印刷版材から次のようにして、感光性樹脂印刷版を製造することができる。

次に本発明における感光性樹脂印刷版の製造方法を説明する。

本発明における感光性樹脂印刷版の製造方法は、光発色層に画像を形成する工程、画像を通して感光性樹脂層を露光する工程、感光性樹脂層を現像する工程を少なくとも有する。

また、さらに詳しくは、支持体上に感光性樹脂層および光発色層を積層した感光性樹脂印刷版材に、450～1500nmの波長の光を画像状に照射することにより光発色層を、光が照射された部位のみ発色させて画像を形成させ、次いでこの画像を形成した光発色層を通して300～450nmの波長の光を照射することにより、感光性樹脂層を画像状に硬化させ、次いでこれらの層の表面を、現像液で硬化した感光性樹脂を残して溶出することにより支持体上にレリーフ像を得ることを特徴とする感光性樹脂印刷版の製造方法である。

光発色層に画像を形成する工程とは、保護フィルムを有する場合は保護フィルムを通してまたは保護フィルムを剥離後、450～1500nmの波長の光を発するレーザーにより光発色層に画像状に照射する工程のことである。レーザー光は、光熱変換物質により吸収され、レーザー光の照射された部分が高温となる。それによって、熱発色剤が発色し、紫外線は実質上不透過となる。このことから、光発色層上に発色した部位と発色していない部位を有する画像が形成される。レーザー光照射には通常のレーザー光源が使用されるが、この時の光源としては、発振波長が450nm～1500nmの範囲にあるArイオンレーザー、Krイオンレーザー、He-Neレーザー、He-Cdレーザー、ルビーレーザー、ガラスレーザー、半導体レーザー、YAGレーザー、チタンサファイアレーザー、色素レーザー、窒素レー

ザ、金属蒸気レーザ等の種々のレーザが使用できる。なかでも、半導体レーザは近年の技術的進歩により、小型化し、経済的にも他のレーザ光源よりも有利であるので好ましい。

光発色層を通して感光性樹脂層を露光する工程とは、上記の方法でレーザ照射された感光性樹脂印刷版材に、通常300nm～450nmの波長の光を画像が形成された光発色層を通して全面に照射する工程である。レーザ光によって発色した部分は、実質上紫外線が不透過の部位であるために、感光性樹脂層に300nm～450nmの波長の光が到達しない部位となる。感光性樹脂印刷版材のサイド面からも照射光が入り込むので、照射光が透過しないカバーでサイド面を覆うようにしておくのが良い。通常300nm～450nmの波長を照射できる光源として、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノン灯、カーボンアーク灯、ケミカル灯などが使用できる。照射光で照射された部分の感光性樹脂層は、現像液により溶出分散できない物質に変化する。

感光性樹脂層を現像する工程とは、未露光部分の感光性樹脂層を溶出分散可能な現像液を備えたブラシ式洗い出し機やスプレー式洗い出し機に装着し現像することである。照射光で照射された部分が残存し、レリーフ像が形成される。

その後、必要であれば、感光性樹脂印刷版材の乾燥、後露光、粘着除去を行い、印刷機に装着できる感光性樹脂印刷版として使用できる。

#### 実施例

以下、本発明を実施例で詳細に説明する。

実施例で用いた各層組成物、その製造方法を以下に示す。

##### (1) 光発色層組成物

##### 光発色層組成物 1

以下の成分を室温で混合し、均一溶液とした。

(a) ポリビニルピロリドン (“K-120” ISP ジャパン製)

40 重量部

(b) ポリメチン系染料 (“KAYASORB” IR820 (B)、日本化  
薬 (株) 製)

5 重量部

(c) 3-(N-イソアミル-N-エチルアミン)-7,8-ベンズフルオラン	10重量部
(d) オクタデシルホスホン酸	30重量部
(e) トルエン	135重量部
(f) メチルエチルケトン	385重量部
(g) メタノール	100重量部
(h) メチルセロソルブ	200重量部

## 光発色層組成物 2

## &lt;光熱変換物質を含む組成物&gt;

以下の成分を室温で混合し、均一溶液とした。

(a) ポリビニルピロリドン (“K-120” ISP ジャパン製)	40重量部
(b) ポリメチン系染料 (“KAYASORB” IR820 (B)、日本化薬(株)製)	5重量部
(c) メチルエチルケトン	250重量部
(d) メタノール	100重量部
(e) メチルセロソルブ	200重量部

## &lt;熱発色剤と顕色剤を含む組成物&gt;

以下の成分を室温で混合し、均一溶液とした。

(a) 3-(N-イソアミル-N-エチルアミン)-7,8-ベンズフルオラン	10重量部
(b) オクタデシルホスホン酸	30重量部
(c) 塩化ビニル酢酸ビニル共重合体	30重量部
(d) トルエン	135重量部
(e) メチルエチルケトン	135重量部

## (2) 感光性樹脂層組成物

## 感光性樹脂層組成物 1

数平均分子量600のポリエチレングリコールの両末端にアクリロニトリルを付加し、これを水素還元して得た $\alpha$ ,  $\omega$ -ジアミノポリオキシエチレン

とアジピン酸との等モル塩 60 重量部、 $\epsilon$ -カプロラクタム 20 重量部およびヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩 20 重量部を通常の条件で熔融重合して相対粘度（ポリマ 1 g を抱水クロラール 100 ml に溶解し、25℃で測定）が 2.50 のポリアミド 1 を得た。

次に、以下の成分を混合し、感光性樹脂組成物 1 を得た。

- |  |          |
|--|----------|
| (a) 上記ポリアミド 1  | 50 重量部   |
| (b) エチレン性不飽和化合物としてグリシジルメタクリレート 1 モルとアクリル酸 1 モルの付加反応物 | 30 重量部   |
| (c) プロピレングリコールジグリシジルエーテル 1 モルとアクリル酸 2 モルの付加重合物       | 15 重量部   |
| (d) ジエチレングリコール                                       | 5 重量部    |
| (e) ジメチルベンジルケタール                                     | 1 重量部    |
| (f) ヒドロキノンモノメチルエーテル                                  | 0.01 重量部 |
| (g) 水  | 30 重量部   |
| (h) エタノール  | 70 重量部   |

#### 感光性樹脂層組成物 2

原料として水 100 重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.2 重量部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 3 重量部、過硫酸カリ 0.3 重量部、*t*-ドデシルメルカプタン 0.2 重量部、メチルメタクリレート 29 重量部、メタクリル酸 1 重量部、ブタジエン 70 重量部を 50℃で 20 時間反応させ、数平均粒子径 140 nm、ガラス転移温度 -52℃、固形分濃度 50.5 重量%の“水分散ラテックスゴム 1”を得た。

原料として水 65 重量部、不均化ロジン酸カリウム 1.3 重量部、オレイン酸カリウム 1.7 重量部、アルキルスルホン酸ナトリウム 1.5 重量部、*t*-ドデシルメルカプタン 0.05 重量部、ポラメントンヒドロペルオキシド 0.1 重量部、硫酸鉄 0.003 重量部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩 0.006 重量部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.005 重量部、硫酸カリウム 1.2 重量部、ブタジエン 100 重量部を使用し、重合温度 5℃の低温重合により反応させた。重合転換率は約 60%であ



った。数平均粒子径 350 nm、固形分濃度 55 重量%の“水分散ラテックスゴム 2”を得た。

次に、以下の成分を加熱混合した後、水分除去して感光性樹脂組成物 2 を得た。

- |  |                        |
|--|------------------------|
| (a) 水分散ラテックスゴム 1                                   | 33.6 重量部 (固形分で 17 重量部) |
| (b) 水分散ラテックスゴム 2                                   | 14.5 重量部 (固形分で 8 重量部)  |
| (c) フェノキシポリエチレングリコールアクリレート                         | 16 重量部                 |
| (d) グリセリンポリエーテルポリオールと無水コハク酸と 2-ヒドロキシエチルアクリレートの重縮合物 | 14 重量部                 |
| (e) ポリブタジエンゴム (日本ゼオン社製 “Nipol” 1220L)              | 20 重量部                 |
| (f) ニトリルゴム (日本ゼオン社製 “Nipol” 1042)                  | 20 重量部                 |
| (g) ジメチルベンジルケタール                                   | 1 重量部                  |
| (h) ジオクチルフタレート                                     | 2 重量部                  |
| (i) ハイドロキノンモノメチルエーテル                               | 0.1 重量部                |

### (3) 物質移動防止層組成物

#### 物質移動防止層組成物

- |   |         |
|---|---------|
| (a) 部分ケン化ポリ酢酸ビニル (ケン化度 95%、平均重合度 1000)                | 100 重量部 |
| (b) エチレングリコールジグリシジルエーテルとアクリル酸の付加反応によって得られた 2 官能ビニルモノマ | 50 重量部  |
| (c) ベンゾインエチルエーテル                                      | 4 重量部   |
| (d) 水   | 90 重量部  |
| (e) エタノール   | 210 重量部 |

#### 実施例 1

保護フィルムである厚み 12  $\mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレートフィルム上に、上記光発色層組成物 1 をバーコーターを用いて塗布、乾燥して、膜厚 10  $\mu\text{m}$  の光発色層を形成した。このフィルムは透明性の良好な緑色をしていた。このフィルムの光学濃度は 0.4 であった。この上に物質移動防止層組成物 1 をバーコー

ターで塗布、乾燥し超高圧水銀灯で30秒間照射して光硬化させて8  $\mu\text{m}$ の物質移動防止層を設けた。

次に、支持体であるポリエステル系接着剤が塗布されたポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ250  $\mu\text{m}$ ）上に、上記感光性樹脂層組成物1を流延し、60℃で3時間乾燥し、乾燥膜厚650  $\mu\text{m}$ の感光性樹脂層を得た。

この感光性樹脂層を設けたフィルムに、感光性樹脂層と物質移動防止層が合わさるように上記フィルムをローラ圧着しながら装着し感光性樹脂印刷版材を得た。

このようにして得られた感光性樹脂印刷版材をFX400-AP（製版機、東レエンジニアリング（株）製）に装着し、半導体レーザー（波長830 nm、ビーム直径20  $\mu\text{m}$ ）を用いて、保護フィルムを通して800  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ でイメージ照射したところ光発色層に画像が形成できた。光発色した部分の光学濃度は2.8であった。光発色部分を1週間後、光学濃度を測定したところ、光学濃度は2.8を保っていた。

その後、紫外線を発するケミカルランプ（三菱電機（株）製、FL20SBL-360）10本を持つ露光機により、光発色層を通じて60 mmの距離から2分間露光した。版材のエッジ部分には遮光フィルムを掛けてエッジ部が照射されないようにした。

露光後、保護フィルムを剥離し、次いで、ブラシ式現像機を使用して25℃の水により、1分間現像して、感光性樹脂層の未架橋部部分を洗い出してレリーフ像を形成した感光性樹脂印刷版を得ることができた。この版は、凸版印刷版として使用できる。

## 実施例2

実施例1の物質移動防止層を設けないで、その他は同様にして感光性樹脂印刷版材を作成した。

この感光性樹脂印刷版材に実施例と同様に光発色層上に光発色画像を形成したところ、光学濃度2.5であった。光発色部分を1週間後、光学濃度を測定したところ1.6にまで低下していた。感光性樹脂層中の物質が移動したことにより光学濃度が低下したものと考えられる。

実施例1と同様に光発色層を通して感光性樹脂層に紫外線を照射し保護フィル

ムを剥離後ブラシ現像したところ、レリーフ像を形成でき感光性樹脂印刷版を得ることができた。

### 実施例 3

実施例 1 と同様にして、保護フィルム上に光発色層を作成した。

次に、80℃に加熱したプレス機を用いて、支持体であるポリエステル系接着剤が塗布されたポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み125 $\mu$ m）と上記光発色層を塗布した保護フィルムとで、感光性樹脂層組成物2を感光層厚みが1.7mmになるように挟み、光発色層と感光性樹脂層とが接した感光性樹脂版材を得た。

このようにして得られた感光性樹脂印刷版材を実施例 1 と同様にして、光発色層に画像が形成した。

その後、実施例と同様にケミカルランプ10本を持つ露光機により、まず、支持体側から2分間露光し、次に、熱発色層を通じて5分間露光した。版材のエッジ部分には遮光フィルムを掛けてエッジ部が照射されないようにした。

露光後、保護フィルムを剥離し、次いで、ブラシ式現像機を使用して40℃の水により、7分間現像して、感光性樹脂層の未架橋部部分を洗い出してレリーフ像を形成した感光性樹脂印刷版を得ることができた。この版は、フレキソ印刷に使用できる。

### 実施例 4

保護フィルムである厚み12 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上に、上記光発色層組成物2の熱発色剤と顕色剤を含む組成物をバーコーターを用いて塗布、乾燥して、膜厚12 $\mu$ mを形成した。その後、光熱変換物質を含む組成物をバーコーターを用いて塗布、乾燥して、膜厚8 $\mu$ mを形成した。このフィルムの光学濃度は、0.5であった。この上に物質移動防止層組成物をバーコーターを用いて塗布、乾燥して、超高圧水銀灯で30秒間照射して光硬化させて14 $\mu$ mの物質移動防止層を設けた。

次に、支持体であるエポキシ系接着剤が塗布されたスチール板（厚さ100 $\mu$ m）上に、上記感光性樹脂層組成物1を流延し、60℃で3時間乾燥し、乾燥膜厚650 $\mu$ mの感光性樹脂層を得た。

この感光性樹脂層を設けたスチール板に、感光性樹脂層と物質移動防止層が合わさるように上記フィルムをローラ圧着しながら装着し感光性樹脂印刷版材を得た。

このようにして得られた感光性樹脂印刷版材をFX400-AP（製版機、東レエンジニアリング（株）製）に装着し、半導体レーザー（波長830nm、ビーム直径20 $\mu$ m）を用いて、保護フィルムを通して800mJ/cm<sup>2</sup>でイメージ照射したところ光発色層に画像が形成できた。光発色した部分の光学濃度は2.9であった。光発色部分を1週間後、光学濃度を測定したところ、光学濃度は2.9を保っていた。

その後、紫外線を発するケミカルランプ（三菱電機（株）製、FL20SBL-360）10本を持つ露光機により、光発色層を通じて60mmの距離から2分間露光した。版材のエッジ部分には遮光フィルムを掛けてエッジ部が照射されないようにした。

露光後、保護フィルムを剥離し、次いで、ブラシ式現像機を使用して25℃の水により、1分間現像して、感光性樹脂層の未架橋部部分を洗い出してレリーフ像を形成した感光性樹脂印刷版を得ることができた。この版は、凸版印刷版として使用できる。

#### 実施例 5

保護フィルムである厚み12 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上に、上記光発色層組成物2の熱発色剤と顕色剤を含み組成物をバーコーターを用いて塗布、乾燥して、膜厚8 $\mu$ mを形成した。さらにその上に光熱変換物質を含む組成物をバーコーターを用いて塗布、乾燥して膜厚2 $\mu$ mの層を形成した。このフィルムの光学濃度は0.4であった。

次に、支持体であるポリエステル系接着剤が塗布されたポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ250 $\mu$ m）上に、上記感光性樹脂層組成物1を流延し、60℃で3時間乾燥し、乾燥膜厚650 $\mu$ mの感光性樹脂層を得た。

この感光性樹脂層を設けたフィルムに、感光性樹脂層と光発色層が合わさるように上記フィルムをローラ圧着しながら装着し感光性樹脂印刷版材を得た。

このようにして得られた感光性樹脂印刷版材をFX400-AP（製版機、東

レエンジニアリング（株）製）に装着し、半導体レーザー（波長830nm、ビーム直径20μm）を用いて、保護フィルムを通して800mJ/cm<sup>2</sup>でイメージ照射したところ熱発色層に画像が形成できた。熱発色した部分の光学濃度は2.6であった。光発色部分を1週間後に光学濃度測定すると1.7になっていた。

その後、紫外線を発するケミカルランプ（三菱電機株式会社製、FL20SBL-360）10本を持つ露光機により、熱発色層を通じて60mmの距離から2分間露光した。版材のエッジ部分には遮光フィルムを掛けてエッジ部が照射されないようにした。

露光後、保護フィルムを剥離し、次いで、ブラシ式現像機を使用して25℃の水により、1分間現像して、感光性樹脂層の未架橋部部分を洗い出してレリーフ像を形成した感光性樹脂印刷版を得ることができた。この版は、凸版印刷版として使用できる。

#### 実施例6

実施例5と同様にして、保護フィルム上に光発色層を作成した。

次に、80度に加熱したプレス機を用いて、支持体であるポリエステル系接着剤が塗布されたポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み125μm）と上記熱発色層と光熱変換物質層を積層した保護フィルムとで、感光性樹脂層組成物2を感光層厚みが1.7mmになるように挟み、感光性樹脂版材を得た。

このようにして得られた感光性樹脂印刷版材を実施例1と同様にして、熱発色層に画像が形成した。

その後、実施例と同様にケミカルランプ10本を持つ露光機により、まず、支持体側から2分間露光し、次に、熱発色層を通じて5分間露光した。版材のエッジ部分には遮光フィルムを掛けてエッジ部が照射されないようにした。

露光後、保護フィルムを剥離し 次いで、ブラシ式現像機を使用して40℃の水により、7分間現像して、感光性樹脂層の未架橋部部分を洗い出してレリーフ像を形成した感光性樹脂印刷版を得ることができた。この版は、フレキソ印刷に使用できる。

#### 実施例7

保護フィルムである厚み12μmのポリエチレンテレフタレートフィルム上に、

上記光発色層組成物2の光熱変換物質を含む組成物をバーコーターを用いて塗布、乾燥して膜厚2  $\mu\text{m}$ を形成し、次に熱発色剤と顕色剤を含む組成物をバーコーターで塗布、乾燥して、膜厚8  $\mu\text{m}$ を形成し、光発色層を作成した。このフィルムの光学濃度は0.4であった。

次に、支持体であるポリエステル系接着剤が塗布されたポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ250  $\mu\text{m}$ ）上に、上記感光性樹脂層組成物1を流延し、60℃で3時間乾燥し、乾燥膜厚650  $\mu\text{m}$ の感光性樹脂層を得た。

この感光性樹脂層を設けたフィルムに、感光性樹脂層と光発色層が合わさるように上記フィルムをローラ圧着しながら装着し感光性樹脂印刷版材を得た。

このようにして得られた感光性樹脂印刷版材をFX400-AP（製版機、東レエンジニアリング（株）製）に装着し、半導体レーザー（波長830 nm、ビーム直径20  $\mu\text{m}$ ）を用いて、保護フィルムを通して800  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ でイメージ照射したところ熱発色層に画像が形成できた。熱発色した部分の光学濃度は2.6であった。

その後、実施例1と同様にケミカルランプ10本を持つ露光機により、熱発色層を通じて60 mmの距離から2分間露光した。版材のエッジ部分には遮光フィルムを掛けてエッジ部が照射されないようにした。

露光後、保護フィルムを剥離し、次いで、ブラシ式現像機を使用して25℃の水により、1分間現像して、感光性樹脂層の未架橋部部分を洗い出してレリーフ像を形成した感光性樹脂印刷版を得ることができた。この版は、凸版印刷版として使用できる。

#### 比較例1

光発色層の光熱変換物質を含む層を設けない以外は実施例5と同様にして、感光性樹脂印刷版材を作成した。

この感光性樹脂印刷版材をFX400-AP（製版機、東レエンジニアリング（株）製）に装着し、半導体レーザー（波長830 nm、ビーム直径20  $\mu\text{m}$ ）を用いて、保護フィルムを通して800  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ でイメージ照射したところ熱発色層に画像が形成されなかった。

これは、光熱変換物質を含む層が存在しない為に熱発色剤が加熱されず、発色

しなかったものと考えられる。

## 請求の範囲

1. 支持体、感光性樹脂層、光発色層を少なくとも有し、光発色層が、発色前は紫外線を透過可能であり、450～1500 nmの波長の光を照射することにより発色し紫外線が実質上不透過となる層であることを特徴とする感光性樹脂印刷版材。
2. 光発色層が、光熱変換物質、熱発色剤および顕色剤を少なくとも含有する層であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の感光性樹脂印刷版材。
3. 光発色層が、光熱変換物質を含有する層と熱発色剤と顕色剤を含有する層を少なくとも有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の感光性樹脂印刷版材。
4. 光熱変換物質が、シアニン系、ポリメチン系、ナフトロシアニン系染料から選ばれる少なくとも一種の染料であることを特徴とする請求の範囲第2または3項に記載の感光性樹脂印刷版材。
5. 熱発色剤と顕色剤を含有する層が、加熱前は紫外線を透過可能であり、加熱することにより発色し紫外線が実質上不透明となる層であることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の感光性感光性樹脂印刷版材。
6. 感光性樹脂層が300～450 nmの波長の光により光硬化可能な層で、かつ厚みが0.1 mm～1.0 mmであることを特徴とする請求の範囲第1～5項いずれかに記載の感光性樹脂印刷版材。
7. 感光性樹脂層が、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、ポリアミド樹脂、ポリビニルアルコール、または、それらの変性体からなる群より選ばれる少なくとも1種のポリマ、エチレン性不飽和化合物、光重合開始剤を少なくとも含有することを特徴とする請求の範囲第1～6項いずれかに記載の感光性樹脂印刷版材。
8. 感光性樹脂層と光発色層との間に物質移動防止層を有することを特徴とする請求の範囲第1～7項いずれかに記載の感光性樹脂印刷版材。
9. 物質移動防止層が、水溶性樹脂、疎水性樹脂、紫外線硬化性樹脂から選ばれるバインダー樹脂を含有することを特徴とする請求の範囲第8項に記載の感光性樹脂印刷版材。



10. 光発色層に画像を形成する工程、光発色層を通して感光性樹脂層を露光する工程、感光性樹脂層を現像する工程を少なくとも有することを特徴とする感光性樹脂印刷版の製造方法。

11. 支持体上に感光性樹脂層および光発色層を積層した感光性樹脂印刷版材に、450～1500nmの波長の光を画像状に照射することにより光発色層を、光が照射された部位のみ発色させて画像を形成させ、次いでこの画像を形成した光発色層を通して300～450nmの波長の光を照射することにより、感光性樹脂層を画像状に硬化させ、次いで現像液で、硬化した感光性樹脂を残して溶出することにより支持体上にレリーフ像を得ることを特徴とする感光性樹脂印刷版の製造方法。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08356

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> G03F7/00, G03F7/004, G03F7/11

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> G03F7/00, G03F7/004, G03F7/11

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 1-133044, A (Hitachi, Ltd.),	1
Y	25 May, 1989 (25.05.89) (Family: none)	2-9
X	JP, 4-75060, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.),	1
Y	10 March, 1992 (10.03.92) (Family: none)	2-9
Y	JP, 11-221977, A (Toray Industries, Inc.),	2-5
	17 August, 1999 (17.08.99) (Family: none)	
Y	JP, 11-231510, A (Mitsui Chemicals, Ltd.),	2-5
	27 August, 1999 (27.08.99) (Family: none)	
PX	JP, 11-352670, A (Toyobo Co., Ltd.),	1-9
	24 December, 1999 (24.12.99) (Family: none)	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
08 February, 2001 (08.02.01)

Date of mailing of the international search report  
20 February, 2001 (20.02.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03F7/00, G03F7/004, G03F7/11

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03F7/00, G03F7/004, G03F7/11

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 1-133044, A (株式会社日立製作所)、25. 5 月. 1989 (25. 05. 89)、(ファミリーなし)	1 2-9
X Y	JP, 4-75060, A (旭化成工業株式会社)、10. 3月. 1992 (10. 03. 92)、(ファミリーなし)	1 2-9
Y	JP, 11-221977, A (東レ株式会社)、17. 8月. 1 999 (17. 08. 99)、(ファミリーなし)	2-5

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 02. 01

国際調査報告の発送日

20.02.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 佳与子

2M 9019

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 11-231510, A (三井化学株式会社)、27. 8 月. 1999 (27. 08. 99)、(ファミリーなし)	2-5
PX	JP, 11-352670, A (東洋紡績株式会社)、24. 12 月. 1999 (24. 12. 99)、(ファミリーなし)	1-9